

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 : <b>G01N 33/28, 27/00, 29/02</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/43773</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>27. Juli 2000 (27.07.00)</b>

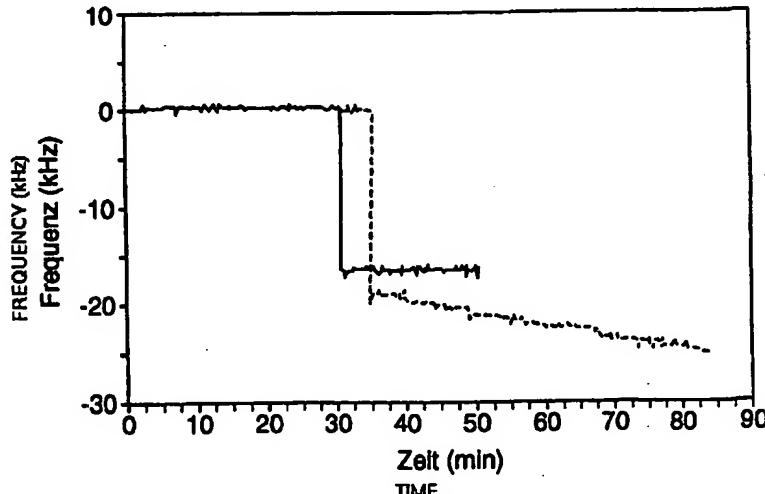
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/10351</b>	(81) Bestimmungsstaaten: CN, IN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>23. Dezember 1999 (23.12.99)</b>	
(30) Prioritätsdaten: <b>199 01 815.4 19. Januar 1999 (19.01.99) DE</b>	<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-38436 Wolfsburg (DE).	
(72) Erfinder; und	
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): DICKERT, Franz, Ludwig [AT/AT]; Am Ölberg 161/Haus 2, A-3400 Klosterneuburg (AT).	
(74) Gemeinsamer Vertreter: VOLKSWAGEN AKTIENGESELLSCHAFT; Brieffach 1770, D-38436 Wolfsburg (DE).	

(54) Title: METHOD FOR DETERMINING OIL QUALITY AND OIL QUALITY SENSOR

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG DER ÖLQUALITÄT SOWIE ÖLQUALITÄTSSENSOR

(57) Abstract

The invention relates to a method for determining oil quality using a sensitive layer which is configured such that a component which forms in oil as it ages under the conditions prevailing in an internal combustion engines, can be specifically incorporated in or removed from said layer. According to the invention the analyte tested is at least one acid component which forms during the use of oil. The sensitive layer comprises at least one ceramic material which can be produced on the basis of a sol-gel phase. The invention also relates to an oil quality sensor used with the above method for determining oil quality. The material for the sensitive layer of the oil quality sensor can be obtained, for example, by conversion of certain amino-substituted silanes. The particular advantage of the sol-gel phase is that it renders the sensitive layer of the oil quality sensor especially resistant to the conditions in which it is used.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität unter Zuhilfenahme einer sensitiven Schicht, die so geprägt ist, daß sich in diese ein in Öl enthalter Bestandteil, der sich bei der Alterung des Öls unter den Bedingungen einer Brennkraftmaschine bildet, spezifisch ein- bzw. auslagern läßt. Erfindungsgemäß wird als Analyt wenigstens eine acide Komponente untersucht, die durch den Gebrauch des Öls entsteht, wobei die sensitive Schicht wenigstens ein keramisches Material umfaßt, das ausgehend von einer Sol-Gel-Phase herstellbar ist. Die Erfindung betrifft weiterhin einen Ölqualitätssensor, der in dem genannten Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität eingesetzt wird. Das für die sensitive Schicht des Ölqualitätssensors verwendete Material ist beispielsweise erhältlich durch Umsetzung bestimmter aminosubstituierter Silane. Der besondere Vorteil der verwendeten Sol-Gel-Phase liegt darin, daß dann die sensitive Schicht des Ölqualitätssensors unter dessen Einsatzbedingungen besonders resistent ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität sowie Ölqualitätssensor**

Die Erfindung betrifft einen Ölqualitätssensor gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 9 sowie ein Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Motorenöle haben sich im Laufe der Zeit zu High-Tech-Produkten entwickelt, die mit Voraussetzung sind, hohe Motorleistungen zu ermöglichen. "Motorenöle" stellen dabei eine Sammelbezeichnung für Grundölkomponenten aus Mineralöl, Hydrocrackanten und synthetischen Komponenten dar. Motorenöle enthalten noch Additive, die als Fertigmischung ("Paket") zugegeben werden, sowie Viskositätsindex-Verbesserer (VI). Die Motorenöle dienen dabei als Schmierstoffe für die Motoren sowie als Kühl- und Abdichtmedium. Weiterhin sollen sie sämtliche Motorenteile reinigen und rein halten. Die VI-Verbesserer bewirken ein günstigeres Viskositäts-Temperaturverhalten, als es die reinen Grundöle aufweisen. Der Anteil an Additiven und VI-Verbesserer liegt je nach Anforderungen, die an das Öl gestellt werden, üblicherweise zwischen 5 und 25 %.

Weitere Aufgaben der Additive in den Motorenölen sind die Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften der Öle sowie die Verhinderung von Schlammablagerungen und Öleindickungen sowie der Verschleißschutz an den Reibpartnern unter allen auftretenden Belastungen. Die thermischen Beanspruchungen der Motorenöle sind hoch und liegen dabei im Ölsumpf durchschnittlich bei ca. 100 bis 150 °C. Im Bereich der oberen Kolbenringzone können Temperaturspitzen zwischen 200 und 350 °C auftreten.

Im Laufe ihres Gebrauchs altern die Öle, wobei in erster Linie die Additivkomponenten und die VI-Verbesserer abgebaut (verbraucht) werden. Einen erheblichen Anteil an der Ölalterung haben unverbrauchte, teilweise oxidierte und polymerisierte Kraftstoffkomponenten. Somit wird die Ölalterung durch Temperatureinwirkung und reaktionsfähige Verbrennungsprodukte (Radikale) sowie über das Überschreiten der Dispergierfähigkeit der Öle für Feststoffe und Alterungsprodukte hervorgerufen. Hierdurch werden dann die notwendigen Eigenschaften der Öle zum störungsfreien Betrieb der Motoren mitunter drastisch verschlechtert. Eine erhöhte Viskosität hat z.B.

- 2 -

beim Startvorgang einen verlängerten Transport des Öles zu den Schmierstellen zur Folge, wodurch ein Anstieg des Verschleißes eintritt.

Der Verbrauch der Dispergieradditive hat eine Verschlechterung der Fähigkeit der Öle zur Reinhaltung der Motoren, insbesondere an kritischen Schmierstellen, wie im Bereich der Kolbenringe/Nuten und Feuerstege, zur Folge, sowie eine Verschlechterung bei der Verhinderung der Ablagerungsbildung an Ventilen und im Ventiltrieb.

Wünschenswert ist es daher, die während des motorischen Betriebes zwangsläufig auftretende Verschlechterung der Eigenschaften der Motorenöle kontinuierlich oder in kurzen Zeitabschnitten, d.h. beispielsweise ein oder mehrmals während eines Betriebes einer Brennkraftmaschine, zu erfassen.

Bis heute ist es jedoch noch nicht gelungen, zuverlässige Meßfühler für eine Ölzustandsanalyse zu entwickeln, wobei für einen längeren Betrieb des Motorenöls im Motor, insbesondere bei instationären Motoren, eine on-board-Analyse, d.h. eine Analyse direkt am Motor, erforderlich ist.

Bisher wurden die unterschiedlichsten Ölsensoren entwickelt, die insbesondere die Viskosität, TAN (Total Acid Number) oder den Füllstand sensieren. Eine besondere Schwierigkeit ist hierbei die Verwendung unterschiedlicher Öle an ein und derselben Brennkraftmaschine sowie das Kompensieren unterschiedlicher Alterungseinflüsse auf die sensierte Eigenschaft. So ist es beispielsweise aus US-A 4,675,662 und 4,721,874, EP 527 176 B und JPN. Appl. Phys., 1993, Acoustic Plate Viskosity Sensor, bekannt, die sich mit der Alterung des Öls geänderte Viskosität als Meßgröße für den Ölzustand heranzuziehen. Dies geschieht über akustische Laufzeitveränderungen, die Phasenverschiebung oder über Eigenfrequenzänderungen eines Schwingquarzes. Problematisch sind hierbei zum einen die häufig fehlende Möglichkeit, die Messung on-board vorzunehmen, und zum anderen die möglichen gegenläufigen Effekte "Abbau des Motorenöls und Verdünnung durch Kraftstoff", die die Viskosität erniedrigen, gegenüber der "Verknüpfung der Abbauprodukte", die die Viskosität erhöhen, solange sie nicht als Schlamm ausfallen.

Die TAN oder auch TBN (Total Basic Number) ist vom Grundprinzip für eine on-board-Messung nicht geeignet, da hierbei das Altöl mit KOH titriert wird. Neuere Ansätze, wie beispielsweise aus SAE 910497, SAE 962112, US-A 4,675,662, 4,792,791 und 5,200,027 bekannt, zeigen hier interessante Lösungen, die beispielsweise mit

- 3 -

Kapazitätssensoren, Messung der Ionenwanderung oder einer Potentialdifferenz, mit elektrochemischen Festkörperzellen und mit Korrosionssensoren arbeiten. Diese Lösungsansätze sind teils ungenau, noch zu groß und zu schwer oder benötigen ein Opferbauteil, das grundsätzlich unerwünscht ist. Ferner sind noch mathematische Modelle (SAE 870403) und HC-Abgassensoren (D 42 35 225) bekannt, die bislang auch noch nicht zu einem Durchbruch geführt haben. Auch Füllstandssensoren sind wenig geeignet, da diese beispielsweise bei einer starken Verdünnung des Motorenöls durch Kraftstoffe versagen.

In "Molecular Imprinting of Chemically Sensitive Coatings - New Strategies for Sensor Design and Fabrication" von F. L. Dickert, P. Forth, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff, W.-E. Bulst, U. Knauer und G. Fischerauer in "Sensor 97" 8. internationale Messe, Nürnberg, 1997, wird ein molekulares Prägen für massensensitive Sensorik in Gasen wie in Flüssigkeiten näher beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Ölqualitätssensor zur Verfügung zu stellen, dessen sensitive Schicht aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung für die Bedingungen, bei denen der Ölqualitätssensor eingesetzt wird, insbesondere an einer Brennkraftmaschine, eine besondere Eignung aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein erfindungsgemäßer Ölqualitätssensor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 9. Die erfindungsgemäß für die sensitive Schicht verwendete Sol-Gel-Phase, bei der es sich um ein anorganisches Polymer handelt, begünstigt die Resistenz des Sensors unter den in einer Brennkraftmaschine gegebenen Bedingungen, insbesondere der erhöhten Temperatur etc.

Die für die sensitive Schicht des Ölqualitätssensors erfindungsgemäß verwendeten Sol-Gel-Phasen können z.B. durch Hydrolyse von verschiedenen Silanen unter saurer oder alkalischer Katalyse gebildet werden. Als gemeinsames Lösungsmittel für Wasser und die Silane wird insbesondere ein Alkohol verwendet. Bei saurer Katalyse erfolgt nach Hydrolyse eine langsame Polymerisation, die zu linearen Bruchstücken führt.

Durch alkalische Katalyse werden nach relativ schneller Reaktion quervernetzte Polymere erhalten. Die Quervernetzung kann sogar so weit führen, daß es zur Ausbildung von kugelförmigen Produkten kommt. Sensitive Schichten aus Sol-Gel-Phase (anorganische Polymere) begünstigen die Resistenz des Sensors gegenüber schädlichen Umwelteinflüssen wie Hitze oder aggressiven Medien. Dadurch erhöht sich die Standzeit des Sensors, ebenso wie seine Zuverlässigkeit, da die schädlichen

- 4 -

Umweltbedingungen im vorgesehenen Einsatzbereich die sensitive Schicht weitgehend nicht schädlich beeinflussen können.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich durch die Verwendung einer Modellsubstanz als Prägesubstanz für die Sol-Gel-Phase. Als Modellsubstanz ist eine acide Komponente, z.B. eine organische Säure, beispielsweise Caprinsäure besonders gut geeignet.

Die auf diese Weise geprägte sensitive Schicht, lagert mit bemerkenswerter Selektivität entsprechende acide Komponenten, die durch den Gebrauch des Öls entstehen z.B. Carbonsäuren ein, was die Bestimmung der Ölqualität unabhängig von der verwendeten Ölsorte macht, da solche aciden Komponenten durch Oxidation, insbesondere durch thermische Belastung in jedem Öl einer Brennkraftmaschine entstehen.

Besonders geeignet ist eine Sol-Gel-Phase die unter Verwendung einer Komponente hergestellt wird, die eine Aminogruppe enthält. Dies begünstigt die Einlagerung der Prägesubstanz bzw. Modellsubstanz, da polare Wechselwirkungen ausgenutzt werden können.

Durch die Art der Katalyse lässt sich die Struktur der Sol-Gel-Phase weitgehend einstellen. Insbesondere führt eine saure Katalyse nach Hydrolyse zu linearen Bruchstücken, wogegen eine alkalische Katalyse zu quervernetzten Polymeren, bis hin zur Ausbildung von kugelförmigen Produkten führt.

Außerdem bietet sich ein Alkohol als Lösungsmittel an, da er insbesondere für Wasser und Silane als gemeinsames Lösungsmittel fungiert.

Weiterhin liefert die Beschränkung der zur Prägung benutzten Modellsubstanz auf weniger als 25% des Gesamtgewichts der sensitiven Schicht sehr homogene Schichten, da eine Phasentrennung nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ausbleibt.

Die Verwendung eines Tetraalkoxysilans, z.B. eines Tetraethoxysilans zur Herstellung der Sol-Gel-Phase erweist sich als besonders vorteilhaft.

Vorzugsweise wird bei der Herstellung weniger als 80% Tetraalkoxysilan verwendet. Dies vermindert die zu starke Vernetzung der Sol-Gel-Phase und beugt so einer Unlöslichkeit und damit Unbrauchbarkeit aufgrund der Ausbildung zu inhomogener Schichten vor.

Außerdem erweist sich die Verwendung eines Dialkylaminoalkyltrialkoxy silans bei der Herstellung der Sol-Gel-Phase als besonders vorteilhaft.

Vorteilhafterweise wird bei der Herstellung weniger als 70 Vol% Dialkylaminoalkyltrialkoxy silan verwendet, was sich positiv auf die Festigkeit der sensitiven Schicht auswirkt.

- 5 -

Als Modellsubstanz zum Prägen der sensitiven Schicht eignet sich insbesondere eine aliphatische Carbonsäure, vorzugsweise eine längerkettige aliphatische Carbonsäure, wie beispielsweise Caprinsäure. Es wurde festgestellt, das derartige Modellsubstanzen offenbar eine ähnliche chemische Konstitution aufweisen wie bestimmte bei der thermischen Belastung des Motoröls entstehende acide Komponenten, die zu untersuchen sind. Daher sind solche Verbindungen als Modellsubstanzen besonders geeignet.

Die Herstellung der Sol-Gel-Phase geschieht vorzugsweise ausgehend von wenigstens einer Komponente, die eine Aminogruppe enthält. Dies kann ein aminosubstituiertes Silan sein, beispielsweise ein Dialkylaminoalkyltrialkoxysilan. Zum Beispiel erwies sich Dimethylaminopropyltrimethoxysilan als geeignet.

Weiterhin verwendet man zur Herstellung der Sol-Gel-Phase gemäß einer besonders bevorzugten Variante der Erfindung verschiedene Silane, z.B. ein Tetraalkoxysilan in Verbindung mit einem Dialkylaminoalkyltrialkoxysilan. Je nach Hydrolysebedingungen und je nach Temperatur und Zeitdauer einer anschließenden Aushärtung erhält man Polymere mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad. Dabei werden erfindungsgemäß in jedem Fall anorganische, d.h. keramische Silikatpolymere erhalten, da bei der Herstellung die organischen Reste, z.B. Alkohole, abgespalten werden. Diese erfindungsgemäß für die sensitive Schicht des Ölqualitätssensors verwendeten keramischen Polymeren erweisen sich unter den Einsatzbedingungen des Ölqualitätssensors als besonders resistent.

Der erfindungsgemäße Ölqualitätssensor weist gemäß einer Weiterbildung der Erfindung neben der sensitiven Schicht auf einem massensensitiven Bauteil (QMB, SAW, Lamb-Oscillator etc.) eine nicht-sensitive Referenz des jeweils identischen Bauteils auf. Als diese nicht-sensitive Referenz kann ein unbeschichteter Schwingquarz oder ein anderer unbeschichteter massensensitiver Detektor wie z.B. SAW (Surface-acoustic-wave) oder Lamb-Resonator dienen. Alternativ kommt ein entsprechender massensensitiver Detektor in Betracht, der mit einer nicht geprägten Sol-Gel-Phase beschichtet wurde. Der unbeschichtete massensensitive Detektor weist dabei vorzugsweise die gleichen technischen Spezifikationen auf wie der für die Beschichtung mit der sensitiven Schicht vorgesehene massensensitive Detektor. Die nicht sensitive Schicht ist vorzugsweise eine ungeprägte Sol-Gel-Phase mit etwa der gleichen Masse wie die geprägte, als sensitive Schicht verwendete Sol-Gel-Phase. Auf diese Weise wird eine bestmögliche Referenz erhalten.

- 6 -

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. In der DE 197 31 621.2 ist beispielsweise ein solches Verfahren beschrieben. Dort wird unter anderem ausgeführt, daß die Alterung eines Öls unter den Bedingungen einer Brennkraftmaschine mit einer steigenden Acidität einhergeht, d.h., daß eine Zunahme acider Verbindungen festgestellt werden kann. Deshalb wird dort bereits vorgeschlagen, die sensitive Schicht so auszubilden, daß sie sich für den Nachweis der als Abbauprodukte des Öls entstehenden aciden Verbindungen eignet. Dazu werden jedoch in der genannten Schrift organische Polymere, beispielsweise Polyurethane verwendet, die durch den Einbau basischer Komponenten in die Polymerstruktur modifiziert werden. Ein Anliegen der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität der genannten Gattung zur Verfügung zu stellen, bei dem die verwendete sensitive Schicht unter den in einer Brennkraftmaschine gegebenen Bedingungen eine besonders günstige Resistenz aufweist.

Die Lösung dieser Aufgabe liefert ein erfindungsgemäßes Verfahren der vorgenannten Gattung mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1. Erfindungsgemäß werden als Abbauprodukte des Öls acide Komponenten untersucht, wobei jedoch die sensitive Schicht wenigstens ein keramisches Material umfaßt, das ausgehend von einer Sol-Gel-Phase herstellbar ist.

Die nach dem erfindungsgemäßem Verfahren untersuchte acide Komponente ist vorzugsweise wenigstens eine organische Säure, weiter vorzugsweise wenigstens eine Carbonsäure.

Die Ein- bzw. Auslagerung des Analyten in bzw. aus der sensitiven Schicht wird vorzugsweise bestimmt über die Massenänderung der sensitiven Schicht, insbesondere indem man diese auf einen Schwingquarz aufbringt und die Massenänderung z.B. durch die Änderung der Resonanzfrequenz des beschichteten Schwingquarzes bestimmt. Anstelle eines Schwingquarzes ist erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt die Verwendung eines anderen massensensitiven Detektors wie z.B. SAW (Surface-acoustic-wave) oder Lamb-Resonators.

Das erneute Ein- bzw. Auslagern der zu detektierten Substanzen in die sensitive Schicht läßt sich grundsätzlich mittels z.B. FT-IR anhand der Intensität der spezifischen Absorption im Bereich der asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Streckschwingung nachweisen.

Bevorzugte Sol-Gel-Phasen für die Herstellung der im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bestimmung der Ölqualität verwendeten sensitiven Schicht sind in den Ansprüchen 10 bis 27 beschrieben.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf die beiliegenden Diagramme näher beschrieben.

Es zeigen:

- Fig. 1 IR-Spektren einer Sol-Gel Schicht vor und nach dem Auswaschen der Caprinsäure mit Ethanol
- Fig. 2 IR-Spektren einer Sol-Gel Schicht vor und nach der Einlagerung von Neuöl
- Fig. 3 IR-Spektren einer Sol-Gel Schicht vor und nach der Einlagerung von Altöl
- Fig. 4 Frequenzantwort eines beschichteten und unbeschichteten Schwingquarzes beim Wechsel von Neu- auf Altöl

#### **Beispiel für die Herstellung eines erfindungsgemäßen Ölqualitätssensors**

50 $\mu$ l Dimethylaminopropyltrimethoxysilan und 50 $\mu$ l Tetraethoxysilan wurden mit 100  $\mu$ l Wasser versetzt und in 1800  $\mu$ l Ethanol gelöst. Als Prägemolekül wurden 20 mg Caprinsäure zugefügt. Die Säure dient außerdem auch als Katalysator und Weichmacher. Die Mischung wurde dann über Nacht stehen gelassen. Danach wurde ein entsprechendes Volumen entweder auf ein Glasplättchen (für die FT-IR-Untersuchungen) oder einen Schwingquarz aufgetragen. Die Mischung ließ man dann bei Raumtemperatur ausreagieren und anschließend bei 100°C im Trockenschrank eine Stunde altern. Für die IR-Untersuchungen wurden die mit ~2 $\mu$ m beschichteten Glasplättchen zum Auswaschen der Caprinsäure 30 min in Ethanol gelegt und anschließend noch einmal mit 1 ml Ethanol gespült. Die Einlagerung von Neu- bzw. Altöl erfolgte durch legen der Plättchen 30 min lang in das entsprechende Öl. Oberflächlich anhaftendes Öl, das nicht von der Schicht aufgenommen wurde, wurde durch Abspülen mit 2x1 ml n-Heptan pro Plättchenseite entfernt. Der schlechten Löslichkeit des Altöls wurde damit Rechnung getragen, daß zusätzlich jede Seite noch mal mit 1 ml n-Heptan gespült wurde.

**FT-IR Messungen**

FT-IR-Messungen:	Anzahl der Scans: 10 Auflösung: 4 cm <sup>-1</sup> Spiegelgeschwindigkeit: 0,4 cm/s
Netzwerkanalysator-Messungen:	Die Frequenzänderung wurde am Maximum verfolgt. Anzahl der Punkte: 1601 Spanne: 20 kHz Smoothing aperture: 1% der Spanne Bandwidth: 300 Hz Averaging: 10

Zuerst wurde die Ausbildung von Schichten bei unterschiedlichen Verhältnissen an den beiden Silanen untersucht.

Bei hohen Anteilen an Tetraethoxysilan (80-100 Vol%) kam es vor, daß das entstehende Polymer zu stark vernetzt war und damit unlöslich wurde und ausfiel. Somit konnten nur sehr inhomogene Schichten erhalten werden.

Auf der anderen Seite wieder wurden bei sehr hohen Anteilen an Dimethylaminopropyltrimethoxysilan (70-100 Vol%) die Polymere nicht fest. Auch hier konnten keine Beschichtungen durchgeführt werden. Um einen gewissen Spielraum auf beiden Seiten zu haben wurde deshalb für weitere Untersuchungen immer eine 1:1 v/v Mischung verwendet.

Bei Variation des Gehaltes an Caprinsäure wurde festgestellt, daß der maximale Gehalt vorzugsweise bei ca. 25 Gew% liegt. Oberhalb dieser Menge tritt beim Verdampfen des Lösungsmittels Phasentrennung auf und es bilden sich sehr inhomogene Schichten aus. Zuerst wurden nun Glasplättchen mit ~2µm dicken Schichten beschichtet und mit FTIR vermessen. Es wurde nur der Bereich von 3200 bis 2600 cm<sup>-1</sup> untersucht, da in diesem Bereich die unterschiedlichen CH-Schwingungen auftreten. Hauptsächlich interessierten hier die asymmetrischen CH<sub>2</sub>-Schwingungen, da diese sowohl bei den Ölen als auch bei der Caprinsäure vorhanden sind und an deren Intensität man den unterschiedlichen Grad der Einlagerung gut erkennen kann.

Fig. 1 zeigt die IR-Spektren der Schicht mit Caprinsäure, vor und nach dem Auswaschen mit Ethanol. Man erkennt das Verschwinden der Banden der unterschiedlichen CH-Schwingungen. Die Banden verschwinden nicht vollständig, da ja auch

- 9 -

Dimethylaminopropyltrimethoxysilan, das ein Bestandteil der Schicht ist, CH- Bindungen aufweist.

Die folgenden Figuren 2 und 3 zeigen die unterschiedlichen Intensitäten der asymmetrischen CH<sub>2</sub>- Schwingungen vor und nach der Einlagerung von Altöl (Fig. 3) und Neuöl (Fig. 2). Hier lagert sich Altöl deutlich besser ein als Neuöl. Dies zeigt deutlich den Erfolg der oben angeführten Strategie.

### Massensensitive Untersuchungen

Ausgestattet mit diesen Ergebnissen wurden nun Messungen mit massensensitiven Bauteilen durchgeführt. Dazu wurde ein unbeschichteter 10 MHz Schwingquarz einmal in Neuöl und dann in Altöl eingetaucht und die damit verbundene Frequenzänderung mit einem Netzwerkanalysator (HP 8752C) aufgenommen. Anschließend wurde auf einem 10 MHz Schwingquarz die Sol-Gel Schicht aufgebracht. Dabei wurde in der Mitte beider Elektroden je 4µl aufgebracht. Die Frequenz änderte sich hierbei von 10,000455 auf 9,983051 MHz. Dies entspricht ungefähr der Massenbeladung einer Schichtdicke von 350 nm pro Seite.

Anschließend wurde die Caprinsäure wie oben angeführt durch Eintauchen und Abspülen mit Ethanol ausgewaschen. Der Schwingquarz hatte nun eine Frequenz von 9,989635 MHz. Die Differenz ist größer als daß sie nur durch auswaschen der Caprinsäure zustande kommen könnte. Möglicherweise wurden hier auch noch unreagierte Monomere ausgewaschen.

Der nun beschichtete QMB wurde wie der unbeschichtete QMB abwechselnd in Neu- und Altöl getaucht und die Frequenzänderung mit dem Netzwerkanalysator beobachtet.

Fig. 4 zeigt deutlich, daß der beschichtete Schwingquarz eine deutlich höhere Frequenzänderung zeigt als der Referenzquarz. Die Differenz zwischen den beiden QMB's beträgt ~2,5 kHz. Mit höheren Schichtdicken können sicherlich auch noch höhere Effekte erzielt werden. Auch diese Ergebnisse zeigen den Erfolg der angewandten Strategie. Beobachtet man den Verlauf der Frequenzänderung bei Eintauchen des beschichteten QMB in Altöl weiter, sieht man, daß die Einlagerung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Durch das Auffüllen der freien Plätze in tieferen Schichten, erfolgt eine weitere Frequenzmiedrigung, was sich in einer langsamen Signaländerung äußert. Dadurch erhält man eine weitere Verbesserung, die Erhöhung des Effekts.

- 10 -

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität, unter Zuhilfenahme einer sensitiven Schicht, die eine an mindestens einen Analyten adaptierte Oberfläche und/oder ein an mindestens einen Analyten adaptiertes Schichtvolumen hat, die bzw. das entsprechend einer vorliegenden Affinität des Analyten zu der Schicht zur analyt spezifischen wiederholten Ein- und Auslagerung des Analyten prädestiniert ist, zur Feststellung des Analyten in einem Öl durch Ermittlung einer Gewichtsveränderung der sensitiven Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß als Analyt wenigstens eine Komponente untersucht wird, welche durch den Gebrauch des Öls entsteht oder abgebaut wird, wobei die sensitive Schicht wenigstens ein keramisches Material umfaßt.
2. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente wenigstens eine organische Säure, vorzugsweise wenigstens eine Carbonsäure untersucht wird.
3. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenänderung der sensitiven Schicht dadurch festgestellt wird, daß man diese auf einen massensensitiven Detektor auf bringt.
4. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als massensensitiven Detektor einen QMB (Quartz-Micro-Balance), einen SAW (Surface-acoustic-wave) oder Lamb-Resonator verwendet.
5. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Massenänderung feststellt über die Änderung der Resonanzfrequenz eines mit der sensitiven Schicht beschichteten massensensitiven Detektors.

- 11 -

6. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur erweiterten Messung der Ölqualität eine zweite, nicht-sensitive Schicht verwendet wird.
7. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Differenz der Frequenzantwort zwischen sensitiver und nicht-sensitiver Schicht bzw. unbeschichtetem massensensitiven Detektor gemessen wird.
8. Verfahren zur Bestimmung der Ölqualität nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht wenigstens ein keramisches Material umfaßt, herstellbar ausgehend von einer Sol-Gel-Phase gemäß einem der Ansprüche 10 bis 27.
9. Ölqualitätssensor, insbesondere für eine Brennkraftmaschine, mit einer sensitiven Schicht, die eine speziell an mindestens einen in einem Öl vorliegenden Bestandteil adaptierte Oberfläche oder ein Schichtvolumen hat, die bzw. das entsprechend einer vorliegenden Affinität des Bestandteils zu der Schicht zur spezifischen Wiedereinlagerung des Bestandteils prädestiniert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die sensitive Schicht eine keramische Schicht ist und/oder herstellbar ist, ausgehend von einer Sol-Gel-Phase.
10. Ölqualitätssensor nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase mit einer Modellsubstanz geprägt worden ist.
11. Ölqualitätssensor nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Modellsubstanz um eine acide Komponente, vorzugsweise eine organische Säure handelt.
12. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Modellsubstanz um eine Carbonsäure handelt.
13. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Modellsubstanz um eine aliphatische Carbonsäure handelt.

- 12 -

14. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Modellsubstanz um eine längerkettige aliphatische Carbonsäure, vorzugsweise Caprinsäure handelt.
15. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase herstellbar ist, ausgehend von wenigstens einer Komponente die eine Aminogruppe enthält.
16. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase durch Hydrolyse von Silanen unter saurer oder alkalischer Katalyse herstellbar ist.
17. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase durch Anwendung einer höheren Temperatur zur Aushärtung unter Bildung quervernetzter Polymere herstellbar ist.
18. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase unter Anwendung eines Alkohols als gemeinsames Lösungsmittel für Wasser und Silane herstellbar ist.
19. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase in ihrem unausgewaschenen Zustand weniger als 25 Gew% der Modellsubstanz enthält.
20. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase herstellbar ist ausgehend von wenigstens einem Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxysilan.
21. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Tetraalkoxysilan, vorzugsweise Tetraethoxysilan bei der Herstellung der Sol-Gel-Phase geringer als 80 Vol% ist.
22. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sol-Gel-Phase herstellbar ist, ausgehend von wenigstens einem Dialkylaminoalkyltrialkoxysilan, vorzugsweise Dimethylaminopropyltrimethoxysilan.

- 13 -

23. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Dialkylaminoalkyltrialkoxsilan bei der Herstellung der Sol-Gel-Phase geringer als 70 Vol% ist.
24. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Ölqualitätssensor neben der sensitiven Schicht eine nicht-sensitive Referenz aufweist.
25. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der nicht- sensitiven Referenz um einen unbeschichteten massensensitiven Detektor vorzugsweise Schwingquarz oder einen mit einer nicht geprägten Sol-Gel-Phase beschichteten Schwingquarz handelt.
26. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der unbeschichtete Detektor die gleichen technischen Spezifikationen wie der für die Beschichtung mit der sensitiven Schicht vorgesehene Detektor aufweist.
27. Ölqualitätssensor nach einem der Ansprüche 9 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht sensitive Schicht eine ungeprägte Sol-Gel-Phase mit etwa der gleichen Masse wie die geprägte, als sensitive Schicht verwendete Sol-Gel-Phase aufweist.

1/2

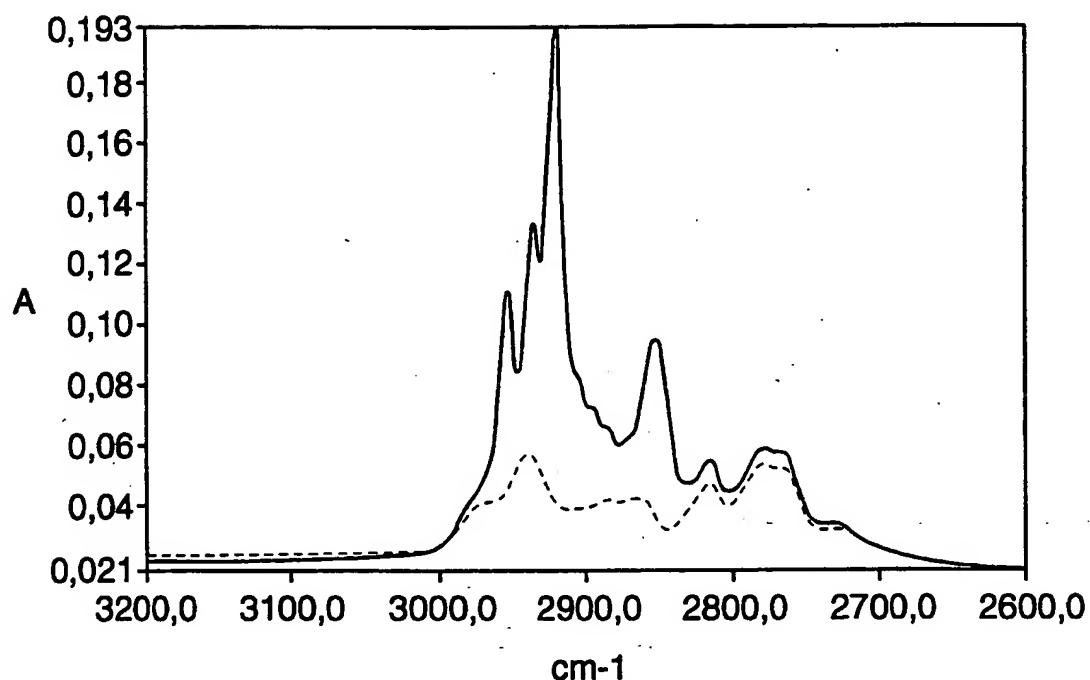


FIG. 1

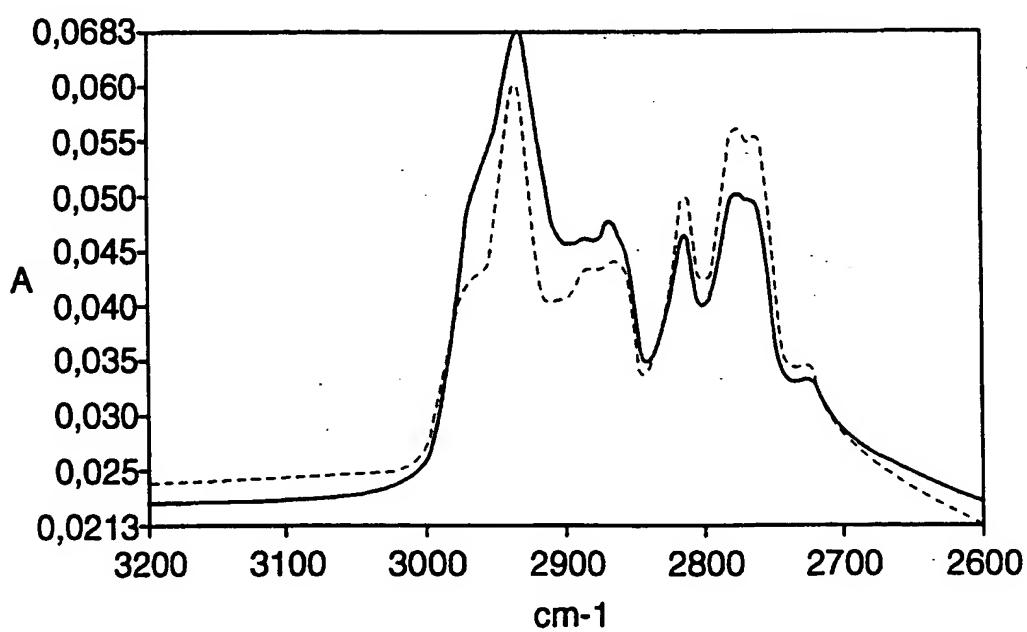


FIG. 2

2/2

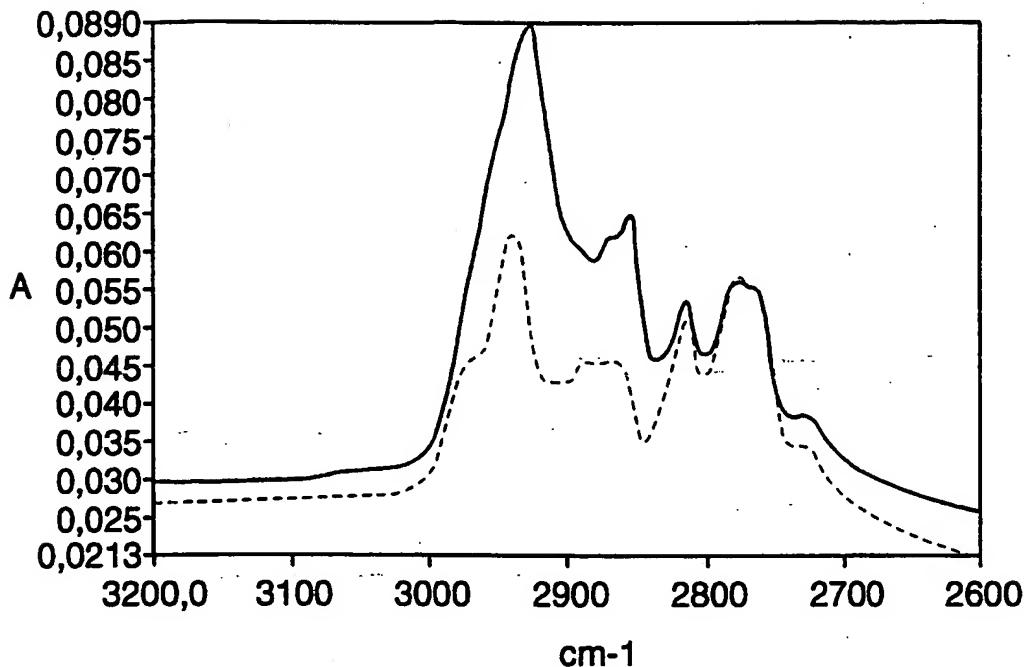


FIG. 3

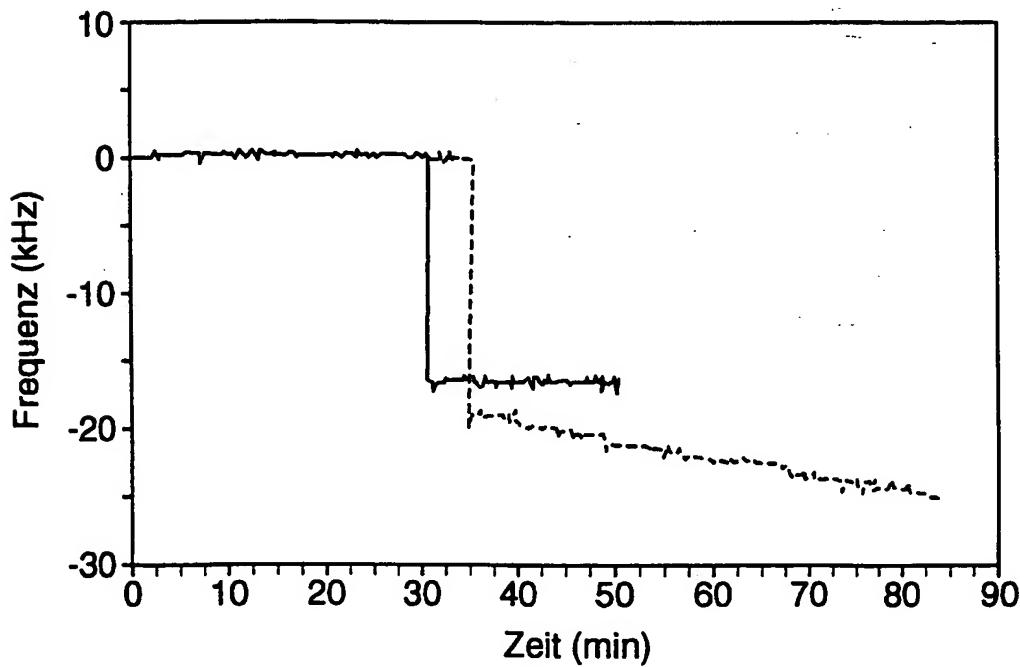


FIG. 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte	Application No
PCT/EP 99/10351	

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 7 G01N33/28 G01N27/00 G01N29/02**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 7 G01N**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 19156 A (VOLKSWAGEN AG) 7 May 1998 (1998-05-07) cited in the application  the whole document & DE 197 31 621 A (VOLKSWAGEN AG)	1-13, 15-18, 20-22, 24,25
Y	US 5 151 110 A (BRINKER CHARLES J ET AL) 29 September 1992 (1992-09-29) the whole document	1-8
Y	US 5 204 381 A (ZEIGLER JOHN M) 20 April 1993 (1993-04-20)  column 3, line 45 -column 10, line 2; figures	9-13, 15-18, 20-22,24
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 May 2000

Date of mailing of the international search report

17/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bosma, R

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Intern	Int'l Application No
PCT/EP 99/10351	

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 201 215 A (GRANSTAFF VICTORIA) 13 April 1993 (1993-04-13) column 3, line 26 -column 8, line 28; figures _____	25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Intern	lal Application No
PCT/EP 99/10351	

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9819156	A	07-05-1998	DE	19644572 A		20-05-1998
			AU	5050998 A		22-05-1998
			EP	0934520 A		11-08-1999
US 5151110	A	29-09-1992	US	5589396 A		31-12-1996
			US	5224972 A		06-07-1993
US 5204381	A	20-04-1993	US	5130397 A		14-07-1992
US 5201215	A	13-04-1993		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/10351

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 G01N33/28 G01N27/00 G01N29/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationsystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 19156 A (VOLKSWAGEN AG) 7. Mai 1998 (1998-05-07) in der Anmeldung erwähnt  das ganze Dokument & DE 197 31 621 A (VOLKSWAGEN AG)	1-13, 15-18, 20-22, 24, 25
Y	US 5 151 110 A (BRINKER CHARLES J ET AL) 29. September 1992 (1992-09-29) das ganze Dokument	1-8
Y	US 5 204 381 A (ZEIGLER JOHN M) 20. April 1993 (1993-04-20)  Spalte 3, Zeile 45 -Spalte 10, Zeile 2; Abbildungen	9-13, 15-18, 20-22, 24
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - 'E' Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - 'P' Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

10. Mai 2000

17/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bosma, R

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10351

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 5 201 215 A (GRANSTAFF VICTORIA) 13. April 1993 (1993-04-13) Spalte 3, Zeile 26 -Spalte 8, Zeile 28; Abbildungen _____	25

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

PCT/EP 99/10351

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9819156 A	07-05-1998	DE	19644572 A	20-05-1998
		AU	5050998 A	22-05-1998
		EP	0934520 A	11-08-1999
US 5151110 A	29-09-1992	US	5589396 A	31-12-1996
		US	5224972 A	06-07-1993
US 5204381 A	20-04-1993	US	5130397 A	14-07-1992
US 5201215 A	13-04-1993		KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**